

# **Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)**

International application number: PCT/JP05/006475

International filing date: 01 April 2005 (01.04.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-109809  
Filing date: 02 April 2004 (02.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 20 May 2005 (20.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2004年 4月 2日

出願番号 Application Number: 特願2004-109809

パリ条約による外国への出願に用いる優先権の主張の基礎となる出願の国コードと出願番号

The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is

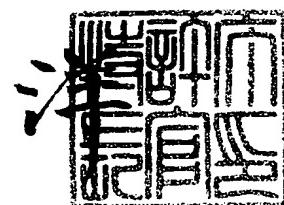
J P 2004-109809

出願人 Applicant(s): 松下電器産業株式会社

2005年 4月 27日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 2220050012  
【提出日】 平成16年 4月 2日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01M 4/14  
【発明者】  
  【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内  
  【氏名】 杉江 一宏  
【発明者】  
  【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内  
  【氏名】 下田 一彦  
【発明者】  
  【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内  
  【氏名】 岩崎 真一  
【発明者】  
  【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内  
  【氏名】 吉村 恒典  
【特許出願人】  
  【識別番号】 000005821  
  【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社  
【代理人】  
  【識別番号】 100097445  
  【弁理士】  
  【氏名又は名称】 岩橋 文雄  
【選任した代理人】  
  【識別番号】 100103355  
  【弁理士】  
  【氏名又は名称】 坂口 智康  
【選任した代理人】  
  【識別番号】 100109667  
  【弁理士】  
  【氏名又は名称】 内藤 浩樹  
【手数料の表示】  
  【予納台帳番号】 011305  
  【納付金額】 16,000円  
【提出物件の目録】  
  【物件名】 特許請求の範囲 1  
  【物件名】 明細書 1  
  【物件名】 図面 1  
  【物件名】 要約書 1  
  【包括委任状番号】 9809938

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

Sbを含まない正極格子及び負極格子からなる正極・負極板と、前記正極・負極板間に介挿されたマットセバレータとを備え、前記正極・負極板の極板面全面が電解液に浸漬されており、負極活物質中にSbを負極活物質重量あたり1～30ppm含むことを特徴とする液式の鉛蓄電池。

【請求項 2】

負極活物質中に含むSbを負極活物質重量あたり1～10ppmとすることを特徴とする請求項1記載の液式の鉛蓄電池。

【請求項 3】

Sbを含まない正極格子及び負極格子からなる正極・負極板と、前記正極・負極板間に介挿されたマットセバレータとを備え、前記正極・負極板の極板面の下部30%以上85%以下が電解液に浸漬されており、負極活物質中にSbを負極活物質重量あたり1～30ppm含むことを特徴とする制御弁式の鉛蓄電池。

【請求項 4】

負極活物質中に含むSbを負極活物質重量あたり1～10ppmとすることを特徴とする請求項3記載の制御弁式の鉛蓄電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】鉛蓄電池

【技術分野】

【0001】

本発明は鉛蓄電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

車両のエンジン始動用やバックアップ電源用といった様々な用途に鉛蓄電池が用いられている。その中でも始動用の鉛蓄電池（以下、電池）は、エンジン始動用セルモータへの電力供給とともに、車両に搭載された各種電気・電子機器へ電力を供給する。エンジン始動後、電池はオルタネータによって充電される。ここで、電池の充電と放電とがバランスし、電池のSOC（充電状態）が90～100%に維持されるよう、オルタネータの出力電圧および出力電流が設定されている。

【0003】

近年、環境保全の観点から、車両の燃費向上が検討されている。例えば、車両の一時的な停車中にエンジンを停止するアイドルストップ車や、車両の減速を車両の運動エネルギーを電気エネルギーに変換し、この電気エネルギーを蓄電することによって行う回生ブレーキシステムが実用化されている。

【0004】

前記したような、アイドルストップ車ではエンジン停止中、電池は充電されない一方で、搭載機器へは、電力供給をし続ける必要があるため、必然的に放電深度は深くなる。また、回生ブレーキシステムを搭載した車両では、回生時の電気エネルギーを蓄電するために、電池のSOCを従来より低い50～90%程度に制御する必要がある。

【0005】

従って、これらのシステムを搭載した車両において、電池はより深い放電深度、低いSOCで使用されることになり、このような車両に適用するために、電池は深い放電が行われた時の寿命特性が要求される。このような深放電寿命における電池の劣化要因は深放電による正極における活物質の劣化と活物質一格子界面の高抵抗層の形成によるインピーダンスの増加および負極活物質の充電受入性低下が主であった。

【0006】

鉛蓄電池の深放電による正極の劣化を抑制するために、例えば特許文献1には鉛一カルシウムースズ合金の正極格子表面にスズおよびアンチモンを含有する鉛合金層を形成することが示されている。正極格子表面に存在するスズおよびアンチモンは活物質の劣化および活物質一格子界面での高抵抗層の形成を抑制する効果がある。このような特許文献1のような構成は、従来のSOCが90%を超えるような充電状態で用いられる始動用鉛蓄電池において非常に有効であり、寿命特性を飛躍的に改善するものであった。

【0007】

また、特許文献2には、正極における活物質の劣化を抑制するために、ガラス繊維等の耐酸性のマットセバレータで正極板を加圧することが有効であることが示されている。

【特許文献1】特開平3-37962号公報

【特許文献2】特開平7-94205号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、特許文献1に示す構成の鉛蓄電池では、上述したようなアイドルストップ車や回生ブレーキシステムを搭載した車両、すなわち放電深度がより深く、SOCがより低い状態で用いられる頻度が高い場合、その寿命特性は十分なものとは言えなかった。

【0009】

また、特許文献2に示す構成の鉛蓄電池では、正極板と負極板間にマットセバレータを介在させた場合、始動用鉛蓄電池で一般的に用いられている微孔性ポリエチレンシートを

用いた場合に比較して、セバレータによる内部インピーダンスが増加する。この内部インピーダンスの増加により、負極の充電受入性が低下する。この負極の充電受入性の低下は充電電流を減少させ、正極の充電不足を引き起こす。鉛蓄電池の正極が連続して充電不足状態におかれた場合、正極の放電容量が急激に低下し、充電しても容量が回復しない結果、電池の短寿命となるという問題があった。

#### 【0010】

このようなマットセバレータを用いることによる負極の充電受入性の低下とこれによって引き起こされる正極の容量低下は、極板群に全ての電解液を含浸させることによって、極板群から遊離した遊離電解液を全く有さない制御弁式鉛蓄電池においては顕著に発生しないものである。このような、遊離電解液を全く有さない制御弁式鉛蓄電池では、電池内部のガス吸収反応は活発に進行し、その結果、充電電流が増加するため、前記したような負極の充電受入性の低下とこれによる正極の劣化はそれほど深刻なものではない。

#### 【0011】

ところが、極板群がすべて電解液に浸漬した開放式の液式鉛蓄電池や極板群の下部が遊離電解液に浸漬した制御弁式鉛蓄電池では、ガス吸収反応が起こらない、もしくは起こっても正極の充電電気量を確保するには不充分であるため、マットセバレータを用いた電池において発生する負極の充電受入性低下とこれによる正極の容量低下は、深刻なものであった。

#### 【0012】

本発明は、前記したような、深放電における正極の劣化と負極における充電受入性を改善することによって、深放電寿命特性を飛躍的に改善した、アイドルストップ車や回生ブレーキシステム搭載車等に好適な鉛蓄電池を提供することを目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0013】

上記目的を達成するために本発明の液式の鉛蓄電池は、Sb（アンチモン）を含まない正極格子及び負極格子からなる正極・負極板と、前記正極・負極板間に介挿されたマットセバレータとを備え、前記正極・負極板の極板面全面が電解液に浸漬されており、負極活物質中にSbを負極活物質重量あたり1～30ppm含むことを特徴とするものである。これにより、液式の鉛蓄電池において、深放電における正極の劣化と負極における充電受入性を改善でき、深放電寿命特性を顕著に改善することができる。

#### 【0014】

また本発明の制御弁式の鉛蓄電池は、Sb（アンチモン）を含まない正極格子及び負極格子からなる正極・負極板と、前記正極・負極板間に介挿されたマットセバレータとを備え、前記正極・負極板の極板面の下部30%以上85%以下が電解液に浸漬されており、負極活物質中にSbを負極活物質重量あたり1～30ppm含むことを特徴とするものである。

#### 【0015】

これにより、制御弁式の鉛蓄電池において、深放電における正極の劣化と負極における充電受入性を改善でき、深放電寿命特性を顕著に改善することができる。

#### 【0016】

さらに好ましくは、負極活物質中に含むSbを負極活物質重量あたり1～10ppmとすることで、より良い深放電寿命特性を得ることができる。

#### 【発明の効果】

#### 【0017】

本発明によれば、鉛蓄電池の深放電における正極の劣化と負極における充電受入性を改善することによって、深放電寿命特性を顕著に改善する効果を奏すことから、工業上、極めて有用である。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0018】

以下、本発明の実施の形態を説明する。本発明の鉛蓄電池に用いる正極格子体は実質上

Sbを含まない鉛合金により作成される。Sbを含まない鉛合金としては、強度および耐腐食性の面でPb-Ca-Sn合金を用いる。正極格子中のCaの量としては格子強度の観点から、0.03~0.10質量%、Snの量としては格子強度および耐腐食性の観点より、0.60~1.80質量%が適切である。なお、本発明において、正極格子中に、実質上Sbを含まないとは、0.002質量%以下を意味する。この程度の含有量のSbが正極格子に含まれたとしても、負極には移行せず、結果として負極における自己放電量や、電解液の減液といった電池のメンテナンスフリー性能に影響を与えることはない。

#### 【0019】

また、格子の作成方法としては、従来から知られている鋳造格子、連続鋳造格子あるいは、上記鉛合金の圧延体にパンチング加工やエキスバンド加工を施した格子体を用いることができる。

#### 【0020】

また、正極の過放電に対する耐久性を考慮し、正極格子表面の一部に2.0~7.0質量%程度のSnを含むPb-Sn合金層を形成することもできる。

#### 【0021】

上記の正極格子体に正極活性物質ペーストを充填後、熟成乾燥することにより、未化成状態の正極板を得る。なお、正極活性物質ペーストとしては、従来から知られているように、鉛酸化物および金属鉛を成分とする鉛粉を水と希硫酸で練合して得ることができる。

#### 【0022】

次に、負極格子体も、正極格子体と同様、実質上、Sbを含まない鉛合金により作成される。正極格子と同様、Pb-Ca-Sn合金を用いることができるが、負極格子では正極に比較して腐食の影響を受けないので、Snの添加は必ずしも必要ではない。但し、Snは前述のように格子強度を向上したり、鋳造格子作成時の溶融鉛の湯流れ性を向上するので、0.2質量%~0.6質量%程度添加してもよい。なお、負極格子体中のCa量は正極と同様、格子強度を確保することを主目的として0.03~0.10質量%添加する。なお、負極格子体におけるSbの存在は直接負極の自己放電と電解液の減液に影響を及ぼすので、0.001質量%以下とする。また、負極格子体の製造方法は、正極格子体と同様の方法により、得ることができる。

#### 【0023】

上述により得た負極格子体に負極活性物質ペーストを充填し、熟成乾燥して未化成状態の負極板を作成する。本発明においては、化成後の負極活性物質中に1~30ppmのSbを含有させる。

#### 【0024】

この負極板および上述の正極板とガラス繊維やポリプロピレン樹脂繊維等の耐酸性繊維で構成したマットセバレータとを組み合わせて極板群を構成する。この極板群を用いて鉛蓄電池を構成することにより、本発明の鉛蓄電池を得ることができる。

#### 【0025】

請求項1の実施形態では、電解液量は一般的な液式鉛蓄電池と同様に電解液密度1.2~1.35g/cm<sup>3</sup>程度の希硫酸を使用することができ、図2に示すように、極板群を構成する正極板および負極板の極板面は電解液に浸漬された状態となる液量とした。また、電解液には過放電回復特性を考慮して電解液1リットルあたり5~15gの硫酸ナトリウムといったアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の硫酸塩を添加することができる。

#### 【0026】

請求項3の実施形態では、電解液量は一般的な制御弁式鉛蓄電池と同様に電解液密度1.2~1.35g/cm<sup>3</sup>程度の希硫酸を使用することができ、図3に示すように、少なくとも正極板から発生した酸素ガスを負極板で吸収できる程度に負極板を電解液から露出させるために極板群の高さ方向に30%以上85%以下となるように作成し、電解液には電解液液1リットルあたり5~15gの硫酸ナトリウムといったアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の硫酸塩を添加することができる。これにより極板群を構成する正極板および負極板の極板面の下部のみが電解液に浸漬し、極板群上部が電解液から露出し、負極

板の電解液面から露出した部分において、正極から発生した酸素ガスを吸収する、負極吸収式の制御弁式鉛蓄電池を構成した。

#### 【0027】

なお、負極活物質中のSbの添加方法として、負極活物質ペーストの練合時に硫酸アンチモン、アンチモン酸塩といった、アンチモン酸化物やその塩といったアンチモン化合物として添加することができる。また、他の方法としては、化成充電工程の以前に希硫酸電解液中に上述のアンチモン化合物を添加し、化成充電を行うことにより、負極活物質にSbを電析させることも極めて有効な方法である。

#### 【0028】

そして、本発明の鉛蓄電池を、通常の公称電圧1.2Vの自動車用鉛蓄電池とする場合、上述の極板群の6個を電槽に収納して極板群間を直列に接続した後、電槽開口部を蓋で覆うとともに、直列接続において両端に位置する極板群から導出した極柱を蓋にインサート成形された端子ブッシングに挿通し、端子ブッシングと極柱先端を溶接すれば良い。その後、蓋に設けた注液口より希硫酸電解液を注液して、化成充電を行えば良い。なお、化成充電後において、本発明の鉛蓄電池は極板群を構成する正極板および負極板の少なくとも充放電反応に寄与する極板表面がすべて、もしくはその高さ方向の30%以上が電解液に浸漬した構成を有する。

#### 【実施例1】

#### 【0029】

Pb-Ca正極板、Pb-Ca負極板を用い、負極活物質中にSbが図1に示した割合となるように、硫酸アンチモンを電解液中に添加し、正極板5枚と負極板6枚と本発明のセバレータとしてガラスを主体とするマット状セバレータを使用して極板群を作成した。比較例としてPEを主体とするセバレータを使用して極板群を作成した。それぞれの群を電槽に入れて常法により充電することで、図1に示す液式および制御弁式の鉛蓄電池を作成した。

#### 【0030】

次にそれを作成した電池のサイクル寿命試験を行った。サイクル試験は、40°C、60°Cの環境温度下において、定電流放電：1CA×1分、定電圧充電：14.5V・1CA×1.5分を1サイクルとして試験を行った。その結果を図1に示している。

#### 【0031】

図1からアンチモンが0.01ppm以下の電池、A000、B000、C000、D000の結果を比較すると、40°Cでは電解液量の少ない制御弁式鉛蓄電池が最も長寿命であった。これは、電解液量の多い電池では、正極で発生した酸素ガスを負極板が吸収する「ガス吸収反応」がなく、充電反応時に負極板の電位が大きくマイナス側にシフトして定電圧充電では十分な充電電流が流れないと充電不足となり、寿命が短くなっていると考えられる。しかし、高温60°Cでは、電解液量の少ない制御弁式鉛蓄電池の寿命は大きく低下した。これは、電解液量の少ない制御弁式鉛蓄電池では、電解液量の多い電池に比べ、ガス吸収反応により電池内部温度が上昇し、40°Cの時に比べ電解液の蒸発量が多くなり短寿命になったと考えられる。このようにアンチモンが0.01ppm以下で電解液量の少ない制御弁式鉛蓄電池では、高温下での使用が想定されるアイドルストップ車や回生ブレーキシステムを搭載したような車両に用いるには、深放電寿命特性が充分とは言えない難い。

#### 【0032】

また電解液量の少ない制御弁式鉛蓄電池では、アンチモンの添加量が増えると寿命特性は低下した。それに対して、電解液量の多い液式および制御弁式鉛蓄電池では、添加しない場合と添加量が40ppm以上では寿命が短く、添加量が1ppm～30ppmでは寿命特性が飛躍的に向上する傾向となった。中でも1～10ppmのアンチモンを添加した場合が最も長寿命となった。これは上記で述べたアンチモンが0.01ppm未満の電池に比べ、アンチモンが添加されることにより、負極の電位のマイナス側へのシフトが抑制され充電受入性が向上したためであると考えられる。

### 【0033】

また、セバレータとしては、ポリエチレンを主体とするセバレータに対し、ガラスを主体とするマット状セバレータを使用することで寿命特性が向上していることがわかる。中でも、アンチモンを1~30 ppm添加することにより飛躍的に寿命特性が向上していることがわかる。

### 【0034】

これらから、アンチモンを含まない正極格子及び負極格子からなる正極・負極板とマットセバレータとからなる液式の鉛蓄電池もしくは正極・負極板の極板面の下部30%以上85%以下が電解液に浸漬された制御弁式の鉛蓄電池に負極活性物質中にアンチモンを負極活性物質重量あたり1~30 ppm含ませることにより、深放電における正極の劣化と負極における充電受入性を改善でき、深放電寿命特性を顕著に改善することができる。特に負極活性物質中にアンチモンを負極活性物質重量あたり1~10 ppmとすると、60度におけるサイクル寿命が7万サイクルを越えており、特に良好な結果となった。

### 【産業上の利用可能性】

### 【0035】

本発明にかかる鉛蓄電池は、高温下における深放電寿命特性が飛躍的に改善するので、高温下における深放電寿命を求める用途に用いる蓄電池として有用である。特にアイドルストップ車や回生ブレーキシステム搭載車等に用いる蓄電池として有用である。

### 【図面の簡単な説明】

### 【0036】

【図1】深放電寿命特性図

【図2】極板群が電解液中に浸漬された液式鉛蓄電池を示す図

【図3】極板群の高さ方向の30%が電解液中に浸漬された制御弁式鉛蓄電池を示す図

### 【符号の説明】

### 【0037】

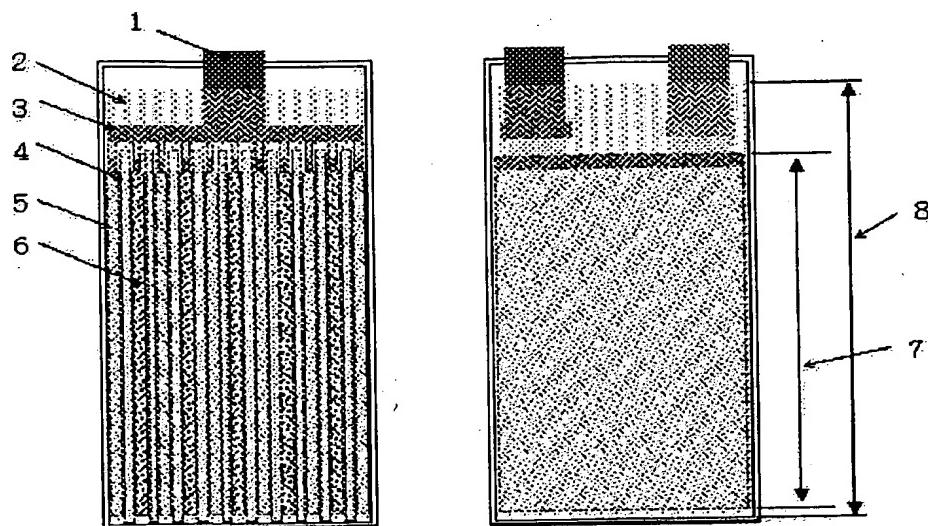
- 1 電極
- 2 電解液
- 3 集電棚
- 4 セバレータ
- 5 負極板
- 6 正極板
- 7 極板群高さ
- 8 電解液高さ

## 【書類名】図面

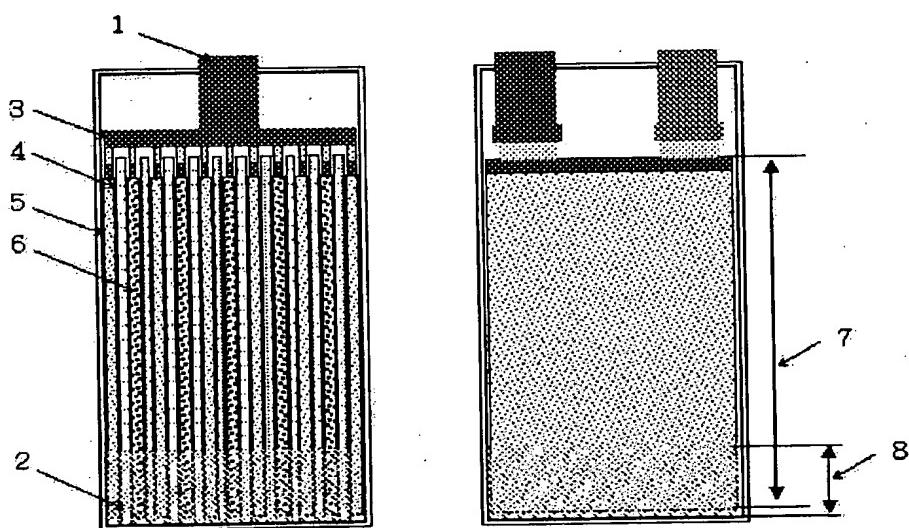
## 【図1】

番号	電池形式	セパレータ	アンチモン量 (ppm)	サイクル寿命(千回)	
				放電1CA x 1min 充電1CA x 1.5min	
				40度	60度
A 000	液式 マットに吸収 されていない 電解液量が極 板高さの10 0%	マット	0(<0.01)	27	23
A 003			0.9	50	35
A 010			1	117	85
A 100			10	135	90
A 200			20	102	67
A 300			30	65	52
A 400			40	25	17
B 000	液式 マットに吸収 されていない 電解液量が極 板高さの10 0%	PE	0(<0.01)	18	14
B 003			0.9	23	18
B 010			1	50	28
B 100			10	56	35
B 200			20	42	27
B 300			30	31	18
B 400			40	17	9
C 000	制御弁式 電解液量が極 板高の30%	マット	0(<0.01)	29	20
C 003			0.9	54	27
C 010			1	132	72
C 100			10	144	79
C 200			20	112	65
C 300			30	76	50
C 400			40	20	13
D 000	制御弁式 電解液量が極 板高の25%	マット	0(<0.01)	146	34
D 003			0.9	139	27
D 010			1	119	18
D 100			10	81	14
D 200			20	58	11
D 300			30	41	8
D 400			40	27	6
E 000	制御弁式 電解液量が極 板高の85%	マット	0(<0.01)	24	20
E 003			0.9	50	26
E 010			1	122	68
E 100			10	124	74
E 200			20	112	64
E 300			30	81	51
E 400			40	25	15
F 000	制御弁式 電解液量が極 板高の90%	マット	0(<0.01)	18	18
F 003			0.9	40	22
F 010			1	92	28
F 100			10	94	24
F 200			20	92	24
F 300			30	61	21
F 400			40	22	13

【図 2】



【図 3】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 従来の鉛蓄電池は、高温環境下での深放電を必要とするサイクル的な使用での寿命特性は十分ではなく、これを向上するための方法としては電解液量を増加させる方法が常法であるが、電解液の増加に伴い充電時に正極板から発生する酸素ガスを負極板が吸収しにくくなる。そのため、負極板の電位が低くなり定電圧充電では、充電受入性が低下し、著しく寿命特性が低下してしまう。

【解決手段】 Sb を含まない正極格子及び負極格子からなる正極・負極板と、前記正極・負極板間に介挿されたマットセバレータとを備え、負極活性物質中に Sb を負極活性物質重量あたり 1~30 ppm 含むことで、高温環境下での深放電特性を飛躍的に向上させることができる。

【選択図】 図 1

出願人履歴

000005821

19900828

新規登録

大阪府門真市大字門真1006番地

松下電器産業株式会社